

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—94019

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 69/44

識別記号

庁内整理番号  
6820—4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)6月11日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 末端にオキサゾリン環を有するポリエステル  
ポリアミドの製造法

⑯ 特 願 昭55—170447

⑰ 出 願 昭55(1980)12月2日

⑱ 発 明 者 佐野安雄  
箕面市新稲5丁目21番26号

⑲ 出 願 人 武田薬品工業株式会社  
大阪市東区道修町2丁目27番地

⑳ 代 理 人 弁理士 松居祥二

明 細 書

1. 発明の名称

末端にオキサゾリン環を有するポリエステルポリアミドの製造法

2. 特許請求の範囲

ビス(2-オキサゾリン)化合物とポリカルボン酸とを、ビス(2-オキサゾリン)化合物1モルに対してカルボン酸基を約1.7当量以下の割合で反応させることを特徴とする末端にオキサゾリン環を有するポリエステルポリアミドの製造法。

8. 発明の詳細な説明

ビス(2-オキサゾリン)化合物は、オキサゾリン環の各種官能基との反応性から鎖延長剤や架橋剤として広く利用しうる化合物である。なかでも2,2'-(1,3-フエニレン)-ビス(2-オキサゾリン)と2,2'-(1,4-フエニレン)-ビス(2-オキサゾリン)は、これらの合成原料が市販されていて容易に手に入る、合成が比較的容易であること、安定な化合物であることなどから広く検討され、すでに工業的に使用された

例もみられる。しかしこれらの応用には1つの難点がある。それは、どちらも結晶性がよく、たとえば2,2'-(1,3-フエニレン)-ビス(2-オキサゾリン)は146~9℃、2,2'-(1,4-フエニレン)-ビス(2-オキサゾリン)は246~9℃と高融点であり、溶媒類に対する溶解性や樹脂類との相溶性が低いことである。そのため、これらの化合物を使用する際、相手樹脂とのブレンドに100℃以上、望ましくは120℃以上という高い温度を必要とする。しかし100℃以上、特に120℃以上の温度をかけるとオキサゾリンと相手樹脂の官能基との反応が、ブレンドの時点で進行し、ゲル化のおそれもあり、所期の目的を達することができない場合が多い。そこで本発明者は鋭意検討した結果、ビス(2-オキサゾリン)化合物とポリカルボン酸とを特定割合で反応させることにより樹脂や溶媒類との相溶性のよいポリエステルポリアミドが得られることを知見し、この知見にもとづき、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ビス(2-オキサゾリン)

化合物とポリカルボン酸とを、ビス(2-オキサゾリン)化合物1モルに対してカルボン酸基を約1.7当量以下の割合で反応させることを特徴とする末端にオキサゾリン環を有するポリエステルポリアミドの製造法に関する。

本発明で用いられるビス(2-オキサゾリン)化合物としては、たとえば2,2'-(1,8-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-(1,2-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-(1,2-フェニレン)-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-(1,8-フェニレン)-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-(1,2-フェニレン)-ビス(5-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-(1,8-フェニレン)-ビス(5-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス(5-メチル-2-オキサゾリン)などの芳香核に2個のオ

ングリコールなどのアルコール系、たとえばメチルイソブチルケトン、シクロヘキサ<sup>ン</sup>などのケトン系、たとえばクロロホルム、クロルベンゼン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが用いられる。

ビス(2-オキサゾリン)化合物と相手方のポリカルボン酸との比率は、ビス(2-オキサゾリン)化合物1モルに対して、カルボン酸基を約1.7当量以下、好ましくは約1.5~0.8当量程度である。

本発明により得られるポリエステルポリアミドは、末端にオキサゾリン環を有しており、分子量はポリカルボン酸の種類や量などにより異なるが、約500~2000程度である。このポリエステルポリアミドは、たとえば1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する前述のようなポリカルボン酸や樹脂などと、オキサゾリン基1当量に対してカルボキシル基が約0.5~2.0当量になるように配合した後、約140~220℃の焼付条件で焼き付けることにより外観、機械的性質、耐候性、耐

キサゾリン環が結合したものがあげられる。

本発明で用いられるポリカルボン酸としては、たとえばジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などから目的に応じて適宜選べよい。具体的には、ジカルボン酸としては、たとえばアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族飽和ジカルボン酸、たとえば $\text{HOOCCH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ 、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ などの長鎖二塩基酸、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ポリブタジエンジカルボン酸などがあげられ、トリないしそれ以上のポリカルボン酸としては、たとえばトリメリット酸、ブタン-1,2,3,4-、テトラカルボン酸などがあげられる。

これらのポリカルボン酸とビス(2-オキサゾリン)化合物との反応は溶媒中もしくは無溶媒で通常約90℃以上、好ましくは約120℃以上で進行させる。反応の進行は酸価を測定することにより容易に追跡することができる。

溶媒としてはたとえばトルエン、キシレンなどの芳香族系、たとえばイソプロパノール、エチレ

薬品性のすぐれた塗膜が得られるので粉体塗料として有用である。また、接着剤、ポッティング剤、エラストマーなどの分野でも有利に用いられる。

本発明によれば、ポリカルボン酸を適宜選ぶことにより、自由に目的化合物の官能基数を2以上に上げることができるという利点がある。トリス(2-オキサゾリン)化合物として1,2,4-トリス(2-オキサゾリニル)ベンゼンや1,3,5-トリス(2-オキサゾリニル)ベンゼンなどが知られているが、これらはビス(2-オキサゾリン)化合物より合成しにくく、しかも高融点(前者143℃、後者300℃以上)なので非常に使いにくい。その点本発明の方法によれば、1モルのビス(2-オキサゾリン)化合物から、使用目的に応じて、その官能基数を変化したものを合成し、応用に供することができるので、ビス(2-オキサゾリン)化合物の適用範囲を格段に拡げることができる。またポリカルボン酸の種類や、オキサゾリンに対する比率を変えることにより、1つの末端のオキサゾリン環から他端のオキサ

リン環までの距離を変えることができ、最終目的物の可撓性を調節することができるという利点がある。

以下に実施例をあげ、本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

2, 2'-(1, 8-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン) 4.8.2 g とアゼライン酸 1.8.8 g とをコルベンにより、窒素ガスを吹き込みながら 180°C の浴で 100 分間加熱した。ビス(2-オキサゾリン)化合物 1 モルに対してカルボン酸基は 1 当量である。生成物の酸価は 0.26 であった。このものは 45°C で軟化し、80°C 以上で流動性を示す。

実施例 2

トリメリット酸 4.2 g, 2, 2'-(1, 8-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン) 2.1.6 g をコルベンに溶解し、そこへジメチルホルムアミド 80 ml を加えて、窒素ガスを吹き込みながら加熱した。ビス(2-オキサゾリン)化合物 1 モルに対して

カルボン酸基は約 0.6 当量である。内温を 130°C に 8 時間保つた後、ジメチルホルムアミドを減圧で留去した。残留分を温トルエン 100 ml で抽出した後、減圧乾燥した。収量 1.6.5 g、得られたものは非晶質の固体で、45°C で軟化し 70°C 以上で流動性を示す。

実施例 8

2, 2'-(1, 4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン) 8.6.5 g と、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_3$  と  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  との混合物 (岡村製油㈱の OSK-DASB-20, 酸価 311) 7.2.1 g とを混合し、内温を 180°C で 120 分保つた後、冷却して炭黄色、ろう状の固体 15.5 g を得た。ビス(2-オキサゾリン)化合物 1 モルに対してカルボン酸基は約 1 当量であった。生成物の酸価 0.14。この固体は約 65°C で軟化し、100°C 近辺で流動性を示す。

代 堀 人 井 理 士 松 居 祥 二

